

**Process for separating metal sulphates from sulphuric acid.****Publication number:** EP0302337**Publication date:** 1989-02-08**Inventor:** LAILACH GUNTER DR; GERKEN RUDOLF DR; RENS WOLFGANG**Applicant:** BAYER AG (DE)**Classification:****- international:** C01B17/90; C22B3/22; C23G1/36; C01B17/00; C22B3/00; C23G1/00; (IPC1-7): C01B17/90; C01G23/053; C23G1/36**- European:** C01B17/90B; C22B3/22; C23G1/36**Application number:** EP19880111932 19880725**Priority number(s):** DE19873726047 19870806**Also published as:**

- US4952387 (A1)
- JP1056304 (A)
- EP0302337 (A3)
- DE3726047 (A1)
- EP0302337 (B1)

[more >>](#)**Cited documents:**

- DE3329842
- US3816593
- DE1173074

[Report a data error here](#)**Abstract of EP0302337**

Metal sulphates are separated off from dilute sulphuric acid by concentrating the sulphuric acid to a concentration of 55 to 75% by weight of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, cooling the solution or suspension thus obtained and mechanically separating off the solid metal sulphates and/or hydrogen sulphates.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 302 337

A2

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 88111932.5

51 Int. Cl. 4: C01B 17/90

22 Anmeldetag: 25.07.88

30 Priorität: 06.08.87 DE 3726047

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
08.02.89 Patentblatt 89/06

34 Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE ES FR GB IT NL

71 Anmelder: BAYER AG

Konzernverwaltung RP Patentabteilung  
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: Lailach, Günter, Dr.  
Bismarckstrasse 109  
D-4150 Krefeld(DE)  
Erfinder: Gerken, Rudolf, Dr.  
Ratherstrasse 79  
D-4150 Krefeld(DE)  
Erfinder: Rens, Wolfgang  
Wolferstrasse 18  
D-4150 Krefeld(DE)

54 Verfahren zum Abtrennen von Metallsulfaten aus Schwefelsäure.

57 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abtrennen von Metallsulfaten aus verdünnter Schwefelsäure durch Eindampfen der Schwefelsäure auf eine Konzentration von 55 bis 75 Gew.-% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Abkühlen der so erhaltenen Lösung oder Suspension und mechanische Abtrennung der festen Metallsulfate und/oder -hydrogensulfate.

EP 0 302 337 A2

## Verfahren zum Abtrennen von Metallsulfaten aus Schwefelsäure

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abtrennen von Metallsulfaten aus verdünnter Schwefelsäure durch Eindampfen der Schwefelsäure auf eine Konzentration von 55 bis 75 Gew.-%  $H_2SO_4$ . Abkühlen der so erhaltenen Lösung oder Suspension und mechanische Abtrennung der festen Metallsulfate und/oder -hydrogensulfate.

5 Metallsulfathaltige Schwefelsäure fällt bei verschiedenen Prozessen als Abfallprodukt an, z.B. beim Beizen von Metallen oder beim Herstellen von Titandioxid nach dem Sulfatverfahren. Vor allem aus ökologischen Gründen muß versucht werden, die freie Schwefelsäure von den Metallsulfaten zu trennen um sie wieder in den Produktionsprozeß zurückzuführen zu können. Dies geschieht nach dem Stand der Technik durch Eindampfen der schwefelsäurehaltigen Lösungen, in denen Schwefelsäure meistens mit einer 10 Konzentration von 15 - 30 Gew.-% enthalten ist, auf eine Konzentration von ca. 65 %  $H_2SO_4$  in der flüssigen Phase (DE-B 1 173 074, EP-A 133 505). Hierbei erfolgt üblicherweise vor der mechanischen Abtrennung der Metallsulfate von der Schwefelsäure eine langsame Abkühlung der Suspension. Gemäß der DE-A 3 329 842 soll durch einen, gegebenenfalls durch Zugabe von Reduktionsmitteln erreichten, geringen Fe(III)-Gehalt in der Lösung eine bessere Abscheidung von Cr(III)-Ionen aus der Schwefelsäure erreicht 15 werden.

Als problematisch bei der Abtrennung der festen Metallsulfate von der Schwefelsäure erweist sich der Umstand, daß Mg- und insbesondere Al-Sulfate oder -Hydrogensulfate sehr feinteilig kristallisieren und zur Übersättigung in den schwefelsauren Lösungen neigen. Besonders ein hoher Al-Ionengehalt in der sulfathaltigen Schwefelsäure, der sog. Dünnsäure, die bei der Titandioxidherstellung aus Titanschlacke anfällt, bereitet bei der Sulfatabtrennung von der durch Eindampfen der Dünnsäure erzeugten ca. 65 %igen 20 Schwefelsäure große Probleme. Die in der beim Eindampfen und Abkühlen erhaltenen Suspension enthaltenen festen Metallsulfate sedimentieren nur sehr langsam. Die Filterbarkeit ist relativ schlecht und der Filterkuchen enthält noch viel anhaftende Schwefelsäure, wodurch die Wirtschaftlichkeit der Rückgewinnungsverfahren beeinträchtigt wird.

25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es somit, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches die Nachteile der oben beschriebenen Verfahren nicht aufweist.

Überraschend wurde nun gefunden, daß die Sedimentationsgeschwindigkeit dadurch erhöht und die Filterbarkeit dadurch verbessert werden kann, daß der metallsulfathaltigen Schwefelsäure Fe(III)-Ionen zugesetzt werden.

30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zum Abtrennen von Metallsulfaten aus verdünnter Schwefelsäure durch Eindampfen der Schwefelsäure auf eine Konzentration von 55 bis 75 Gew.-%  $H_2SO_4$ , Abkühlen der so erhaltenen Lösung oder Suspension und mechanische Abtrennung der festen Metallsulfate und/oder -hydrogensulfate, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß vor der Abtrennung ein Fe(III)-Gehalt von mindestens 0,01 Gew.-% gewährleistet wird.

35 Es wurde gefunden, daß schon sehr geringe Fe(III)-Mengen einen deutlichen Vorteil erbringen. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt der Fe(III)-Gehalt 0,01 bis 1 Gew.-%.

Erfindungsgemäß werden die Fe(III)-Ionen in Form von Fe(III)-Salzen oder -Salzlösungen zugegeben und/oder durch Oxidation von Fe(II)-Ionen in der schwefelsauren Lösung erzeugt und/oder durch Reaktion 40 der Schwefelsäure mit Fe(III)-haltigen Verbindungen, wie z.B.  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $FeOOH$ ,  $Fe(OH)_3$ , in der Lösung erzeugt. Die erfindungsgemäße Zugabe und/oder Erzeugung der Fe(III)-Ionen kann vor, während oder nach der Eindampfung der metallsulfathaltigen Schwefelsäure erfolgen.

45 Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht somit darin, daß das Einstellen des Fe(III)-Gehaltes durch Zugabe schwefelsäurelöslicher Fe(III)-Verbindungen, vorzugsweise Oxide oder Hydroxide, im schwefelsäurehaltigen System geschieht.

Durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen wird insbesondere der Al-Gehalt der abgetrennten Schwefelsäure durch die erfindungsgemäße Fe(III)-Zugabe verringert.

50 Von besonderer Bedeutung für die Wiederverwendung der abgetrennten Schwefelsäure bei der Titandioxid-Pigmentherstellung ist aber der Effekt, daß auch der Chrom- und Vanadингehalt in der Schwefelsäure durch die erfindungsgemäße Fe(III)-Zugabe deutlich verringert wird.

Die Vorteile der Erfindung sollen durch Gegenüberstellung eines Vergleichsbeispiels entsprechend dem Stand der Technik und eines erfindungsgemäßen Beispiels verdeutlicht werden, ohne daß hierin eine Einschränkung zu sehen ist.

Vergleichsbeispiel

Dünnsäure (Zusammensetzung s. Tab. 1) wurde kontinuierlich bei max. 100 °C unter Vakuum eingedampft. Nachdem die dabei erhaltene Suspension unter Rührern langsam auf 55 °C abgekühlt worden war, 5 wurden die Metallsulfate und -hydrogensulfate mittels eines Vakuumtrommelfilters abgetrennt. Dabei bildete sich ein 9 mm dicker, feuchter Filterkuchen.

Tab. 1

10

Zusammensetzung der verschiedenen Produkte (Gew.-%)			
	Dünnsäure	Filterkuchen	Filtrat
15	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	26,1	17,2
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ges.	34,6	63,8
	Fe <sup>2+</sup>	2,6	13,8
	Fe <sup>3+</sup>	< 0,001	0,001
	Al <sup>3+</sup>	0,21	0,5
20	Mg <sup>2+</sup>	0,51	2,0
	Cr <sup>3+</sup>	0,029	0,1
	V <sup>4+</sup>	0,058	0,3
			0,004

25

Beispiel

Dünnsäure (Zusammensetzung wie im Vergleichsbeispiel) wurde unter identischen Bedingungen wie im Vergleichsbeispiel eingedampft. Nach dem Eindampfen wurden 0,06 Gew.-% Eisenoxid ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), entsprechend 30 0,04 % Fe<sup>3+</sup>, bezogen auf die Suspension, zugegeben und anschließend wie im Vergleichsbeispiel unter Rührern langsam auf 55 °C abgekühlt. Die Salze sedimentierten in der gekühlten Suspension deutlich schneller als beim Vergleichsbeispiel. Bei der Filtration wurde unter gleichen Bedingungen ein 13 mm dicker, krümeliger Filterkuchen erzeugt.

35

Tab. 2

40

Zusammensetzung der Produkte (Gew.-%)		
	Filterkuchen	Filtrat
45	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15,0
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ges.	62,4
	Fe <sup>2+</sup>	14,1
	Fe <sup>3+</sup>	0,3
	Al <sup>3+</sup>	0,7
	Mg <sup>2+</sup>	2,0
	Cr <sup>3+</sup>	0,1
50	V <sup>4+</sup>	0,3
		0,001

55

55

**Ansprüche**

1. Verfahren zum Abtrennen von Metallsulfaten aus verdünnter Schwefelsäure durch Eindampfen der Schwefelsäure auf eine Konzentration von 55 bis 75 Gew.-% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Abkühlen der so erhaltenen Lösung oder Suspension und mechanische Abtrennung der festen Metallsulfate und/oder -hydrogensulfate, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Abtrennung ein Fe(III)-Gehalt von mindestens 0,01 Gew.-% gewährleistet wird.
- 5 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Fe(III)-Gehalt von 0,01 bis 1 Gew.-% beträgt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Einstellen des Fe(III)-
- 10 Gehaltes durch Zusatz von Fe(III)-Salzen erfolgt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Einstellen des Fe(III)-Gehaltes durch Oxidation von Fe(II)-Ionen im schwefelsäurehaltigen System geschieht.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Einstellen des Fe(III)-
- 15 Gehaltes durch Zugabe schwefelsäurelöslicher Fe(III)-Verbindungen, vorzugsweise Oxide oder Hydroxide, zum schwefelsäurehaltigen System geschieht.

20

25

30

35

40

45

50

55